

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11103814 A**

(43) Date of publication of application: **20.04.99**

(51) Int. Cl

**A23L 1/22**  
**A21D 2/14**  
**A21D 13/00**  
**A23L 1/337**  
**A23L 2/00**  
**// A61K 7/16**

(21) Application number: **09282864**

(22) Date of filing: **30.09.97**

(71) Applicant: **SHOWA SANGYO CO LTD**

(72) Inventor: **NOMURA GORO**  
**SHIODA MASAO**  
**SAKAMOTO YUKIE**  
**YATAKE TSUNEYA**

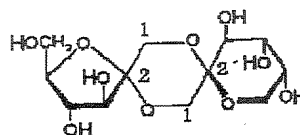
(54) **BITTER AGENT, IMPROVER OF TASTE QUALITY,  
USE THEREOF FOR IMPARTING BITTERNESS  
OR IMPROVING TASTE QUALITY, AND FOOD  
AND DRINK, OR MEDICINE WITH IMPARTED  
BITTERNESS OR IMPROVED TASTE QUALITY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an irreducible bitter agent or improver of taste quality, excellent in stability, and useful for various kinds of drinks and foods, medicine, etc., by including diheterolevulosan II as an active ingredient.

SOLUTION: This bitter agent or improver of taste quality contains diheterolevulosan II ( $\alpha$ -D-fructofuranose  $\beta$ -D-fructopyranose 1,2':2,1'dianhydride) of the formula as an active ingredient. A food and drink, or a medicine is preferably prepared by using the bitter agent or the improver of taste quality, the using amount of the diheterolevulosan II is preferably within a range of 0.5-20 w/w% in the food and drink, or the medicine.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-103814

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
A 2 3 L 1/22		A 2 3 L 1/22	Z
A 2 1 D 2/14		A 2 1 D 2/14	
	13/00		13/00
A 2 3 L 1/337	1 0 2	A 2 3 L 1/337	1 0 2
	2/00	A 6 1 K 7/16	
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-282864

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000187079

昭和産業株式会社

東京都千代田区内神田2丁目2番1号

(72) 発明者 野村 悟郎

千葉県船橋市日の出2-20-2 昭和産業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 塩田 真夫

茨城県鹿島郡神栖町東深芝6 昭和産業株式会社鹿島事業所内

(72) 発明者 坂本 幸恵

茨城県鹿島郡神栖町東深芝6 昭和産業株式会社鹿島事業所内

(74) 代理人 弁理士 坂口 昇造

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 苦味剤、味質改善剤、苦味付与または味質改善のための使用、および苦味を付与したか味質を改善した飲食品または薬品

(57) 【要約】

【課題】 食品等の苦味付与または味質改善に使用し得る安定性に優れた糖質性苦味剤または味質改善剤の提供。

【解決手段】 ジヘテロレブロサン I I を有効成分として含有する苦味剤または味質改善剤、ジヘテロレブロサン I I の飲食品または薬品への苦味付与または味質改善のための使用、およびジヘテロレブロサン I I を含有させることにより苦味を付与したか味質改善した飲食品または薬品。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 ジヘテロレブロサンⅡを有効成分として含有する苦味剤。

【請求項2】 ジヘテロレブロサンIIを有効成分として含有する味質改善剤。

【請求項3】 ジヘテロレブロサンIIの飲食品または薬品への苦味付与または味質改善のための使用。

【請求項4】 ジヘテロレブロサンIIを含有させることにより苦味を付与したか味質を改善した飲食品。

【請求項5】 ジヘテロレプロサンⅡを含有させるこ 10  
とにより苦味を付与したか味質を改善した薬品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に食品分野および薬品分野において利用し得る、特定糖質を含有する苦味剤または味質改善剤、および特定糖質の苦味付与または味質改善のための使用、および特定糖質により苦味を付与したか味質を改善した飲食品または薬品に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、苦味を有する糖質としてD-グルコースが $\beta$ -1 $\rightarrow$ 6結合で結合したゲンチオオリゴ糖が知られており、飲食物や嗜好物などの苦味付けや呈味改良に使用し得るとされており（特開平3-83557）、またゲンチオオリゴ糖を主成分とする苦味剤が市販されている（гентース#80、日本食品加工

(株) )。しかしながら、ゲンチオビオース、ゲンチオトリオース、ゲンチオテトラオース等を包含するゲンチオオリゴ糖は還元糖であり、加熱加工したり殺菌する飲食物や加温式販売機などで販売する飲食物には、pHの低下や着色が生じる傾向があるため、使用できないか使用が制限されるという問題があった。

【0003】他方、本発明で使用するジヘテロレブロサンII ( $\alpha$ -D-フラクトフラノース  $\beta$ -D-フラクトピラノース 1, 2' : 2, 1' ジアンヒドリド) は公知物質で、種々の、果糖やイヌリンの酸処理物から単離されている (Carbohydrate Research, 136 (1985), 53-65)。ジヘテロレブロサンII が包含されるジフラクトースジアンヒドリド (DFA) 類の味質については、イヌリンから酵素的に生成させることができる DFA I ( $\alpha$ -D-フラクトフラノース  $\beta$ -D-フラクトフラノース 1, 2' : 2, 1' ジアンヒドリド) および DFA III ( $\alpha$ -D-フラクトフラノース  $\beta$ -D-フラクトフラノース 1, 2' : 2, 3' ジアンヒドリド) が甘味を有することが知られている (特開昭63-269962) だけである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、食品等の苦味付与または味質改善に使用し得る安定性に優れた糖質性苦味剤または味質改善剤を提供することを目的とす

る。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は非還元性で安定性に優れたジヘテロレブロサンⅠⅠを有効成分として含有する苦味剤、ジヘテロレブロサンⅠⅠを有効成分として含有する味質改善剤、ジヘテロレブロサンⅠⅠの飲食品または薬品への苦味付与または味質改善のための使用、およびジヘテロレブロサンⅠⅠを含有させることにより苦味を付与したかまたは味質を改善した飲食品または薬品に関する。

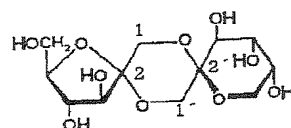
【０００６】本願の特許請求の範囲における請求項２の発明は請求項１の特定発明に対し特許法第３７条第２号の規定を満足し（産業上の利用分野については国際特許分類表のＡ２３Ｌ １／２２６にいう合成の風味剤として共通する）、請求項３、４および５の発明は、請求項１または２の発明と同一発明の関係にあり、特許法第３６条第５項の規定により一出願での併記が認められる。なお、同一発明に関しては、社団法人発明協会発行の渡邊陸雄著、「化学とバイオテクノロジーの特許明細書の書き方読み方」（平成６年改訂版）の５８頁に同一発明の例として「Ａからなるコンクリート強化混和剤」と「Ａを含む強化されたコンクリート製品」、および「Ａからなる防虫剤」と「Ａを使用する防虫方法」と「Ａで処理された防虫家具」の例が記載されている。

[0007]

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で使用するジヘテロレブロサンⅠⅠ（ $\alpha$ -D-フラクトフラノース  $\beta$ -D-フラクトピラノース 1, 2' : 2, 1' ジアンヒドリド）は以下の構造を有するジフラクトースジアンヒドリドであり、非還元性で安定性に優れる。

【0008】

【化1】



【0009】ジヘテロレブロサンⅠⅠの製法は前出のCarbohydrate Researchにも記載されているが、通常、70～90重量%の高濃度果糖溶液をpH2.5～3.5、温度110～150℃、好ましくは130～140℃、大気圧下で1～180分、好ましくは20～60分反応させると、50%以上の生成率でジフラクトースジアンヒドリド類が得られ、このうち約20重量%がジヘテロレブロサンⅠⅠである。反応混合物をpH2に調整し、沸騰浴中で30～60分処理して、ジフラクトースジアンヒドリド類以外の縮合物を果糖に分解し、Na型陽イオン交換樹脂カラムでジフラクトースジアンヒドリド類と果糖に分離し、さらに逆相ク

ロマトグラフィー用カラムでジヘテロレブロサンⅠⅠを単離する。ジヘテロレブロサンⅠⅠは工業的に利用できる陽イオン交換樹脂カラムで他のジフラクトースジアンヒドリド類とリテンションタイムが異なるため、工業的にも純度約80%のものを作ることができる。ジヘテロレブロサンⅠⅠの具体的製造例を後記参考例1に示す。

【0010】ジヘテロレブロサンⅠⅠの苦味は後記実施例1の表2に示すようにゲントース#80とほぼ同等かややそれよりやや強い程度である。ジヘテロレブロサンⅠⅠは非還元性であるので安定性に優れており、それを有効成分とする本発明の苦味剤もそこに含有され得る任意成分が良好な安定性を有する限り安定性に優れる。

【0011】本発明の苦味剤はジヘテロレブロサンⅠⅠのみからなっても良く、補助成分または他の呈味活性成分、例えば甘味成分と混合された形態にあっても良い。補助成分としては、水、常用される賦形剤・結合剤等を用いることができる。賦形剤としては甘味成分としても用いられるショ糖、乳糖、果糖、ソルビトール、マルチトール等の他、可溶性デンプン、デキストリン、ガム質マンナン、ペクチン、アルギン酸等の多糖類、ゼラチン、低分子量ポリペプチド等のタンパク質、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の塩、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸等の酸等から適宜選択して用いることができる。結合剤としてはグアーガム、アラビアガム、デキストリン等を必要に応じ適宜選択して用いることができる。その他、フレーバー、エッセンス、ビタミン、調味料等を必要に応じ適宜選択して用いることができる。甘味成分としては甘味付与に使用されるブドウ糖、果糖、ショ糖等の糖類、イソマルトオリゴ糖等のオリゴ糖類、ソルビトール、マルチトール等の糖アルコール、アスパルテーム、ステビオサイド、サッカリン等を用いることができる。また、他の呈味成分として酸味、塩から味、渋味、旨味、苦味などを与える成分が挙げられる。本発明の苦味剤は、種々の形状で、例えば粉末、顆粒、シロップ等として用いることができる。

【0012】本苦味剤は、人および他の動物によって摂取あるいは投与される飲食品または薬品の苦味付与に広く使用することができる。該飲食品類の例としては、各種調味料（例えば、醤油、味噌、マヨネーズ、ドレッシング、天つゆ、ケチャップ、焼肉のタレ、カレールー、シチューの素、スープの素、ダシの素等）、各種和菓子（例えば、煎餅、あられ、餅類、饅頭、ういろう、羊羹、ゼリー、カステラ、飴玉等）、各種洋菓子（例えば、ビスケット、クラッカー、クッキー、パイ、プリン、シュークリーム、スポンジケーキ、ドーナツ、チョコレート、チューインガム等）、パン類、氷菓子（例えば、アイスクリーム、シャーベット等）、シロップ類（例えば、果実のシロップ漬等）、ペースト類（例えば、フルーツペースト、ピーナツペースト等）、ジャム、マーマレード、漬物類（例えば、福神漬、千枚漬、

らっきょう漬等）、畜肉練り製品（例えば、ハム、ソーセージ等）、魚肉練り製品（例えば、かまぼこ、竹輪等）、各種珍味類、佃煮類、アルコール飲料、コーヒー、ココア、ジュース、炭酸飲料、スタミナドリンク、乳酸飲料、乳酸菌飲料、インスタント飲食品（例えば、インスタントジュース、インスタントコーヒー等）等が挙げられる。また、該薬品の例としては、散剤、錠剤、水剤、シロップ剤などのほか、歯みがき、含嗽剤等が挙げられる。

10 【0013】本苦味剤の使用量は、苦味付与対象の飲食品類または薬品類にとって味覚的に必要な程度まで任意に使用することができる。具体的な使用量は飲食品類または薬品類によって異なるが、通常、本苦味剤が、本苦味剤によって苦味を付与した個々の飲食品または薬品中において、ジヘテロレブロサンⅠⅠとして、約0.2～約50w/w%、さらには約0.5～約20w/w%の含量となるような範囲から選択するのが好ましい。苦味付与対象品への本苦味剤の使用方法は通常の呈味剤、例えば甘味剤と同様に行えば良い。例えば、飲食品類または薬品類の製造時においてあるいはこれらの摂取時において、混和、混捏、溶解、浸漬、浸透、散布、噴霧、注入などの適宜の方法を採用して対象品類に含有せしめることができる。

20 【0014】次に本発明の味質改善剤について説明する。本発明において味質改善とは添加対象とする飲食品または薬品の全体としての味質を改善または増強することをいい、例えばコクを増したりうまみを増強することを包含する。本発明の味質改善剤もそこに含有され得る任意成分が良好な安定性を有する限り安定性に優れる。本発明の味質改善剤もジヘテロレブロサンⅠⅠのみからなっても良く、補助成分または他の呈味活性成分、例えば甘味成分と混合された形態にあっても良い。補助成分および他の呈味活性成分としては本発明の苦味剤における同様のものを用いることができる。本発明の味質改善剤の形状についても本発明の苦味剤の場合と同様で良い。

40 【0015】本発明の味質改善剤は、人および他の動物によって摂取あるいは投与される飲食品または薬品の味質の改善に広く使用することができる。該飲食品および薬品の例としては本発明の苦味剤における同様のものを挙げるることができる。本発明の味質改善剤の使用量は飲食品類または薬品類によって異なるが、通常、本味質改善剤が、本味質改善剤によって味質を改善した個々の飲食品または薬品中において、ジヘテロレブロサンⅠⅠとして、約0.1～約20w/w%、さらには約0.1～約5w/w%の含量となるような範囲から選択するのが好ましい。また、味質改善対象品への本発明の味質改善剤の使用方法も本発明の苦味剤の場合と同様で良い。

【0016】

50 【実施例】次に、参考例および実施例を挙げて本発明を

さらに具体的に説明する。なお、参考例および実施例において濃度の％は、別に規定する場合を除き、w/v％を表わす。

#### 参考例1 ジヘテロレブロサンIIの製造例

果糖150gを水に溶解し、10％クエン酸水溶液0.6mlを添加した。これをミキサーで攪拌しながら、電熱器で加熱し、水分を蒸発させながら130℃～140℃で20分反応させた。反応物を糖濃度50w/w％程度になるように水で希釈し、塩酸でpH2に調整した後、沸騰水浴中で30分処理してジフラクトースジアンヒドリド以外の縮合物を分解した。これをNa型強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製UBK-530、樹脂量11.8L)により分離し、ジヘテロレブロサンII高含有(40w/w％)画分を固形分として35g得た。ついで、この溶液を50w/w％濃度に濃縮し、\*

\*5gずつ逆相クロマトグラフィー用カラム((株)ワイエムシイ製YMC-Pack ODS-AQ、10×100cm×2本)に負荷し、移動相としての脱塩水を250ml/分の流速で通液して分画分取を行い、得られた水溶液を減圧濃縮して98％純度のジヘテロレブロサンIIの75w/w％水溶液13gを得た。さらに、この溶液を80w/w％程度に濃縮後、4℃静置することによって結晶化させ、99％以上の純度のジヘテロレブロサンIIの結晶4gを得ることができた。得られた結晶ジヘテロレブロサンIIの比旋光度、C-NMRを文献値(前出のCarbohydrate Research)と比較して表1に示す。またC-NMRスペクトル図を図1に示す。

【0017】

【表1】

表1 ジヘテロレブロサンII比旋光度、<sup>13</sup>C-NMRの比較

	比旋光度 [α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	<sup>13</sup> C-NMR ケミカルシフト											
		C-2	C-2'	C-3	C-4	C-5	C-3'	C-4'	C-5'	C-6	C-6'	C-1	C-1'
本発明	-38	102.4	95.8	(83.7)	82.2	76.0	69.3	69.2	68.8	(53.7)	61.7	61.4	61.4
文献値	-38	103.1	95.5	(84.3)	82.8	75.5	69.8	69.8	69.4	(54.3)	62.3	62.1	62.1

【0018】実施例1 ジヘテロレブロサンIIの苦味試験

苦味の標準物質として硫酸キニーネを用い、市販の苦味糖液であるгентース#80(日本食品加工(株)製)と比較した。標準液として0.01％硫酸キニーネと各糖液を3％～10％の範囲で1％間隔で作製した。10※

※人のパネラーにより標準液と各糖液の苦味を比較し、標準液と等しい苦味の糖濃度を求めた。結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

表2 ジヘテロレブロサンIIの苦味

	硫酸キニーネ0.01％に等しい苦味を呈する濃度
гентース#80	7％
ジヘテロレブロサンII	5％

#### 【0020】実施例2 苦味剤製剤例1

参考例1の方法で調製したジヘテロレブロサンIIシロップ(水分25w/w％)40gとマルチトールシロップ(水分25w/w％)60gとを混合して液状苦味剤を調製した。

#### 実施例3 苦味剤製剤例2

参考例1の方法で調製した結晶ジヘテロレブロサンII50gとソルビトール50gとを粉碎混合して粉状苦味剤を調製した。

#### 【0021】実施例4 飲食物への添加例1(清涼飲料への利用)

レモンジュース500mlに果糖ぶどう糖液糖25gおよび実施例1に示した苦味剤10g(ジヘテロレブロサンIIとして3g)を添加し、ミキサーで十分攪拌した後、濾布で濾過した。これを、70℃で30分殺菌し、冷却後、瓶詰めした。本品は苦味と酸味が良く調和した清涼飲料であった。

#### 実施例5 飲食物への添加例2(クッキーへの利用)

薄力粉50g、無塩マーガリン30g、全卵25g、ベーキングパウダー0.4g、上白糖25g、実施例1に示した苦味剤20g(ジヘテロレブロサンIIとして6g)および水8gを混合して絞り生地を調製し、170℃で10分間焼成して製品とした。本品は良好な苦味と風味とを有していた。

#### 【0022】実施例6 薬品への添加例(歯磨き剤への利用)

二塩基性リン酸カルシウム50g、グリセリン20g、ラウリル硫酸ナトリウム2.5g、スペアミントオイル2.5g、トラガカントガム1.0g、実施例2に示した苦味剤5g(ジヘテロレブロサンIIとして2.5g)および水19gを混合して製品とした。本品はミントフレーバーと苦味が調和した良好なフレーバーを有していた。

#### 50 【0023】実施例7 味質改善効果

イソマルトオリゴ糖シロップ（水分25w/w%）100gに参考例1に示した方法で調製したジヘテロレブロサンIIシロップ（水分25w/w%）0.5gを添加し、溶解した。この糖液と添加前のイソマルトオリゴ糖シロップをそれぞれ10w/w%水溶液に調製し、10名のパネラーにより、20℃にて味質を比較した。その結果、8名がジヘテロレブロサンIIシロップを添加した糖液の方がコクがあると判定した。

#### 実施例8 味質改善効果

昆布つくだ煮100gに参考例1に示した方法で調製したジヘテロレブロサンIIシロップ（水分25w/w%）0.5gを添加し、良く混合した。この混合物と添\*

\* 加前の昆布つくだ煮を20℃に保ち、10名のパネラーで味質を比較した。その結果、7名がジヘテロレブロサンIIシロップを添加した昆布つくだ煮のうま味の方が強いと判定した。

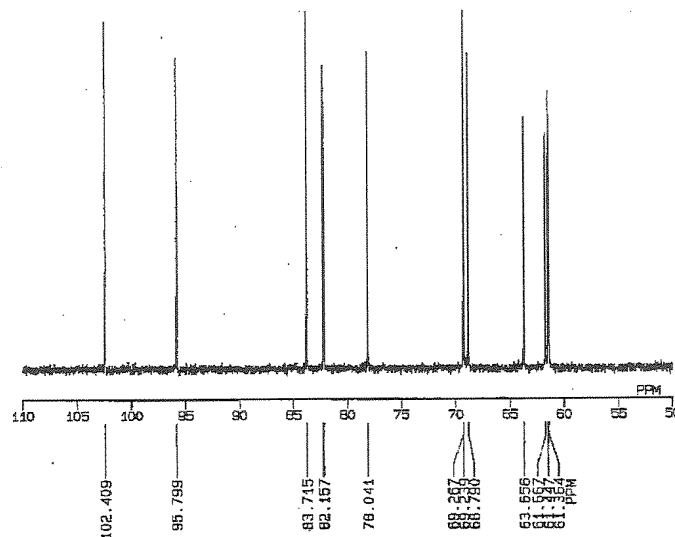
【0024】

【発明の効果】本発明の苦味剤または味質改善剤は安定性に優れ、各種飲食品および薬品への苦味付与または味質改善に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本苦味剤または味質改善剤の有効成分であるジヘテロレブロサンIIのC-NMRスペクトルを示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

// A 6 1 K 7/16

A 2 3 L 2/00

B

(72)発明者 弥武 経也

千葉県船橋市日の出2-20-2昭和産業株式会社総合研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第1部門第1区分  
 【発行日】平成12年12月12日(2000.12.12)

【公開番号】特開平11-103814  
 【公開日】平成11年4月20日(1999.4.20)  
 【年通号数】公開特許公報11-1039  
 【出願番号】特願平9-282864  
 【国際特許分類第7版】

A23L 1/22

A21D 2/14

13/00

A23L 1/337 102

2/00

// A61K 7/16

【F I】

A23L 1/22 Z

A21D 2/14

13/00

A23L 1/337 102

A61K 7/16

A23L 2/00 B

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月23日(1999.4.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【実施例】次に、参考例および実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、参考例および実施例において濃度の％は、別に規定する場合を除き、w/v％を表わす。

参考例1 ジヘテロレブロサンIIの製造例

果糖150gを水に溶解し、10％クエン酸水溶液0.6mlを添加した。これをミキサーで攪拌しながら、電熱器で加熱し、水分を蒸発させながら130℃～140℃で20分反応させた。反応物を糖濃度50w/w％程度になるように水で希釈し、塩酸でpH2に調整した後、沸騰水浴中で30分処理してジフラクトースジアンヒドリド以外の縮合物を分解した。これをNa型強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製UBK-530、樹脂量11.8L)により分離し、ジヘテロレブロサンII高含有(40w/w％)画分を固形分として35g

得た。ついで、この溶液を50w/w％濃度に濃縮し、5gずつ逆相クロマトグラフィー用カラム((株)ワイエムシイ製YMC-Pack ODS-AQ、10×100cm×2本)に負荷し、移動相としての脱塩水を250ml/分の流速で通液して分画分取を行い、得られた水溶液を減圧濃縮して98％純度のジヘテロレブロサンIIの75w/w％水溶液13gを得た。さらに、この溶液を80w/w％程度に濃縮後、4℃静置することで結晶化させ、99％以上の純度のジヘテロレブロサンIIの結晶4gを得ることができた。得られた結晶ジヘテロレブロサンIIの比旋光度、<sup>13</sup>C-NMRを文献値(前出のCarbohydrate Research)と比較して表1に示す。また<sup>13</sup>C-NMRスペクトル図を図1に示す。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】本苦味剤または味質改善剤の有効成分であるジヘテロレブロサンIIの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを示す。